

No title available

Publication number: JP50062909 (A)

Publication date: 1975-05-29

Inventor(s):

Applicant(s):

Classification:

- international: *C07C17/00; C07C17/08; C07C17/38; C07C21/06; C07C67/00; C07C17/00; C07C21/00; C07C67/00; (IPC1-7): C07C17/08; C07C21/06*

- European:

Application number: JP19730112887 19731009

Priority number(s): JP19730112887 19731009

Also published as:

} JP52038004 (B)
 } JP908733 (C)

Abstract not available for **JP 50062909 (A)**

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

L1 ANSWER 1 OF 1 HCA COPYRIGHT 2011 ACS on STN
 AN 83:164826 HCA Full-text
 OREF 83:25877a,25880a
 TI Manufacture of chlorinated hydrocarbons
 IN Shimada, Yoshio; Tsuchiya, Eiji; Kitazawa, Hisao; Sadahiro, Keigo;
 Nakano,
 Satoshi
 PA Kureha Chemical Industry Co., Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 4 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
	-----	----	-----	-----	----
PI	JP 50062909	A	19750529	JP 1973-112887	
	19731009 <--				
	JP 52038004	B	19770927		
PRAI	JP 1973-112887	A	19731009		
AB	Manufacture of chlorinated hydrocarbons in a closed system involved (1) reaction of unsatd. hydrocarbon and HCl [7647-01-0], (2) washing of reaction mixture to recover HCl as dilute acid, (3) heating of the dilute acid from process 2 and other dilute HCl to recover water, (4) heating of the distillation bottom from process 3 with concentrated CaCl ₂ solution to recover HCl, and (5) further concentration of the distillation bottom from process 4 to a recover dilute HCl distillate which was recycled to process 3; HCl from process 4 was recycled to process 1, and water from process 3 was used for washing in process 2. Vinyl chloride [75-01-4] was prepared from acetylene [74-86-2] and HCl.				

L2 ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2011 THOMSON REUTERS on STN
 AN 1975-83806W [197551] WPIX Full-text
 TI Chlorinated hydrocarbons prepn - from unsatd hydrocarbons and
 hydrogen
 chloride in closed system
 DC A41; E16
 PA (KURE-C) KUREHA CHEM IND CO LTD
 CYC 1
 PI JP 50062909 A 19750529 (197551)* JA
 <--
 JP 52038004 B 19770927 (197742) JA
 ADT JP 50062909 A JP 1973-112887 19731009
 PRAI JP 1973-112887 19731009
 IPCR C07C0017-00 [I,A]; C07C0017-00 [I,C]; C07C0017-08 [I,A]; C07C0017-
 38
 [I,A]; C07C0021-00 [I,C]; C07C0021-06 [I,A]; C07C0067-00 [I,A];
 C07C0067-00 [I,C]
 FCL C07C0017-00 X; C07C0017-08; C07C0017-38; C07C0021-06; C07C0067-00
 X
 FTRM 4H006; 4H035; 4H006/AA02; 4H035/AA02; 4H006/AC30; 4H035/AC30;
 4H006/AD16;
 4H035/AD18; 4H006/BC10; 4H006/BD20; 4H006/BD33; 4H035/BD33;
 4H006/BD34;
 4H006/BD40; 4H035/BD40; 4H006/BD41; 4H006/BD52; 4H035/BD52;
 4H006/BD53;
 4H035/BD53; 4H006/BD84; 4H006/BE01; 4H035/BE01; 4H006/BE62;
 4H006/EA03
 AB JP 50062909 A UPAB: 20050415
 Manu. of chlorinated hydrocarbons in a closed system in involved
 (1) reaction unsatd. hydrocarbon and HCl, (2) washing of reaction
 mixture to recover HCl as dilute acid, (3) heating of the dilute
 acid from process 2 and other dilute HCl to recover water, (4)
 heating of the distillation bottom from process 3 with
 concentrated CaCl2 solution to recover HCl, and (5) further
 concentration of the distillation bottom from process 4 to a
 recover dilute HCl distillate which was recycled to process 3; HCl
 from process 4 was recycled to process 1, and water from process 3
 was used for washing in process 2. Vinyl chloride was prepared
 from acetylene and HCl.
 MC CPI: A01-D12; E10-H02J



① 日本国特許庁

公開特許公報

特 許 願(3) 後記号なし

昭和 48 年 10 月 9 日

特許庁長官 斎藤 英 雄 殿

1. 発明の名称

エンソカタンカスイソ セイノウホウホウ
塩素化炭化水素の製造方法

2. 発 明 者

シマダ ヨシオ
福島県いわき市錦町原田 148-2 島田 喜 夫

(ほか 4 名)

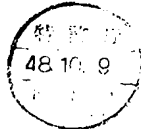
3. 特許出願人

東京都中央区日本橋堀留町 1 丁目 8 番地
(110) 呉羽化学工業株式会社
代表取締役 荒 木 三 郎

4. 代 理 人

〒 103

東京都中央区日本橋堀留町 1 丁目 8 番地
呉羽化学工業株式会社内
電話 682-9611 (大代表)
(6671) 弁理士 渋谷 理



①特開昭 50-62909

④公開日 昭50.(1975) 5.29

②特願昭 48-112887

②出願日 昭48.(1973) 10.9

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号

6785 43

6785 43

⑤日本分類

16 B22

16 B220.13

⑤ Int. Cl²

C07C 21/06

C07C 17/08

明 細 書

1. 発明の名称

塩素化炭化水素の製造方法

2. 特許請求の範囲

塩化水素と不飽和炭化水素を反応させて塩素化炭化水素を製造する反応工程(第1工程)と、第1工程より送られた未反応の塩化水素を含有する塩素化炭化水素を洗浄し、塩化水素を稀塩酸として回収する第2工程と、第2工程で得られた回収塩酸に他の稀塩酸を加えて加熱して水を回収する第3工程と、水回収後の釜残液と濃縮塩化カルシウム溶液を加えて加熱して、塩化水素を発生させ回収する第4工程と、塩化水素回収後の釜残液を更に濃縮し、稀塩酸水を抽出させて濃縮塩化カルシウム溶液を釜残とする第5工程より成り、第4工程で得られた塩化水素は第1工程に戻し、第3工程で得られた水は第2工程の洗浄水に使用し、第5工程の釜残液の濃縮塩化カルシウム溶液を第4工程に、また第5工程抽出得塩酸は第3工程で使用することを特徴とするクローズドシステムによる塩素化炭化水素の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は塩化水素と不飽和炭化水素を反応させて塩素化炭化水素を製造する際に、未反応の塩化水素を水にて洗浄し、その洗浄水より塩化水素並びに洗浄水を回収する方法に関するものである。

例えば、昇汞を触媒としてアセチレンと塩化水素を反応させて塩化ビニルを製造する場合、銅および希有金属触媒を用いてエチレンと塩酸をオキシクロネーション化してEDCを製造する場合等において、触媒に用いた金属塩の一部が金属塩または還元されて金属微粒となつて、炭化水素および過剰に使用した塩化水素と共に反応系外へ出る場合がある。

反応系外へ出た反応生成物は、必要に応じ同件する金属塩類を回収等により除去した後水洗して塩化水素を回収し、更に水洗後、必要に応じて蒸留精製される。

この過程において、微粒により除かれなかつた金属塩類は回収塩酸または洗浄水中に移行する場合がある。

近年公害問題に関する社会的関心は次第に高まり、重金属を含む恐れのある洗淨排水は、これを工場外にそのまま排出することなく“循環再使用して工場外に出さない”即ちクローズド化システムを取ることが望ましいとされている。

循環再使用の方法としては、未反応の塩化水素を水にて洗淨し、この過程で生成した塩酸を適当に処理した後、この塩酸を他の現場にて使用する方法、並びに苛性ソーダにて中和反応させて食塩水として食塩電解工場に送り、塩素ガス並びに水素ガス等にする方法も考えられるが、他の製造工場で再使用することは単に水のバランスの動向に左右されるばかりでなく、一旦管理をあやまれば問題の重金属を他の製造工場にばらまき、重大な問題に発展する恐れがある。更に送る側と受け取り側の両製造工場の非常時の対策等を考慮すると、必ずしも有効な方法とは言いがたい。

本発明は不飽和炭化水素を過剰の塩化水素と反応させて生成した粗塩素化炭化水素を水洗することにより、稀塩酸を生成させ、この稀塩酸より水で塩化水素ガスを回収

と塩化水素ガスを回収し、回収した塩化水素は塩素化反応に、また水は粗塩素化炭化水素の洗淨水として循環使用する方法であり、稀塩酸より水と塩化水素を回収する手段としては、分溜による水回収および釜残共沸塩酸水に濃縮塩化カルシウム溶液を加えて加熱し、塩化水素ガスを回収する手段を用いるものである。

尚、使用する塩化カルシウム溶液も、濃縮して稀塩酸と濃縮塩化カルシウム溶液とし、これらも循環使用する。

すなわち、本発明によれば洗淨に使用した水は殆んどすべて回収再使用することが可能であり、回収した塩化水素ガスも再び不飽和炭化水素との反応に循環再使用すれば、この系内は全く他の製造工場と違ながることがなく、独立してクローズドシステム化することができるので、触媒等を使用される重金属の排水中への排出がないばかりでなく、他の製造工場に影響を及ぼす恐れも全くない。

次に本発明の一例を図面について説明する。

不飽和炭化水素6と塩化水素7は反応缶1に入り、

○ 反応して未反応塩化水素を含んだ塩素化炭化水素8となる。(第1工程)

この塩素化炭化水素8は塩酸洗淨塔2、水洗淨塔2'に導入され、塔内で稀塩酸水と接触し未反応の塩化水素は塩酸として回収される。

塩酸洗淨塔2の底部からは洗淨水(回収塩酸)9が抜き出される(第2工程)

水洗淨された塩素化炭化水素は次の工程に送られる。

塩酸洗淨塔2より抜き出された回収塩酸9は第5工程の稀塩酸と共に水再生塔3に供給され、加熱器10によつて加熱されて上部より水11が回収され、底部より塩酸水12が溜出する。(第3工程)

この再生水11は第2工程の水洗淨塔2'の洗淨水として使われる。釜残液の塩酸水12は第4工程に使われる。

第3工程の釜残液の塩酸水と第5工程の釜残液の濃縮塩化カルシウム溶液13は塩酸放散塔4に導入され、加熱され、上部より塩化水素14が発生せられ回収される(第4工程)

この塩化水素14は第1工程で再使用される。

第4工程の釜残液の塩化カルシウム溶液15は塩化カルシウム濃縮器5に導入され、加熱されて上部より稀塩酸が発生せられ第3工程に使われる。(第5工程)

以上のように塩素化炭化水素を製造する際に余剰の未反応塩化水素は塩酸洗淨塔、水洗淨塔内において、塩酸として吸収回収され、水再生塔で水が回収された後、塩酸放散塔から塩化水素ガスとして回収される。

再生水は水洗淨塔、塩酸洗淨塔の塔内を循環する。このように洗淨水は系内を循環するだけでクローズド化されており、系外には出ることのないシステムになつている。

実施例

アセチレンと塩化水素を反応させて塩化ビニルを製造する工程において、図の点線に示す如く、系内に吸着槽A、Bを設けて運転した。

塩化水素とアセチレンをモル比で1:0.5の割合で昇汞を触媒として反応させたところ、未

○ 反応の塩化水素 110 kg/h を含有する塩化ビニールが生成した。この生成ガスを反応缶1を出た後で吸着槽Aを通して反応缶より同伴した触媒等の不純物重金属を除去した。

この生成ガス中の水銀濃度は吸着槽Aの出口において 0.001 ppm であつたが、塩酸水、水で洗浄した後の水洗浄塔2'の出口において原子吸光方式による分析でもガス中の水銀は検知されなかつた。洗浄塔以降ガス中の水銀は回収塩酸中にほとんど回収されて吸着槽Bによつて除去されている。この様に水銀は吸着槽A、Bによつて除去するため系内に蓄積することにはなかつた。

未反応塩化水素 110 kg/h を含有する塩化ビニールガスを、塩酸洗浄塔に導入して、塩化水素を塩酸水溶液中に吸収させ、8重量%の塩酸水を得た。この塩酸水を3.7重量%の稀塩酸と共に水再生塔に導入し 108°C に加熱し、上部より 2170 kg/h の水を、底部より20重量%の塩酸水を 1070 kg/h 得た。この回収水を水洗浄塔に供給し、塩化ビニールに含有する少量の塩化水素を吸収、回収せし

めると、水洗浄塔の底部からは0.5重量%の稀塩酸水が得られた。この抽出し液は塩酸洗浄塔の供給液に使用した。

水再生塔の釜残液である20重量%の塩酸水と、塩化カルシウム濃縮器の釜残液である50重量%の濃縮塩化カルシウム溶液を、塩酸放散塔に供給し、 112°C に加熱したら上部より略 110 kg/h の塩化水素、底部より35重量%の塩化カルシウム溶液 2087 kg/h を得た。この溶液を塩化カルシウム濃縮器に供給し、 121°C に加熱すると、底部より50重量%に濃縮された塩化カルシウム溶液 1917 kg/h を得た。

上記運転により水洗浄塔より約 100 kg/h の水が後の工程に飛散したが、これらは塩化ビニール液の蒸気と共に凝縮回収され、これも水洗浄塔に再循環使用した。

全般的な水量の変動は長時間にわたりみられなかつた。

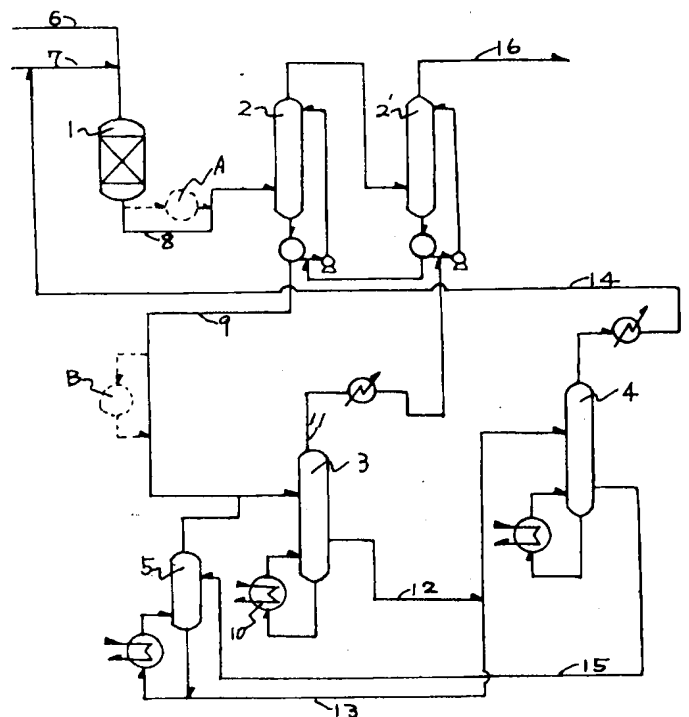
○ 図面の簡単な説明

図は本発明の実施の1例を示す工程図である。

- 1は反応缶、2は塩酸洗浄塔、2'は水洗浄塔、
- 3は水再生塔、4は塩酸放散塔、5は塩化カルシウム濃縮器、6は原料不飽和炭化水素、
- 7は原料塩化水素、8は未反応不飽和炭化水素及び塩化水素を含む塩素化炭化水素
- 9は回収塩酸、10は加熱器、11は回収水、
- 12は釜残塩酸水、13は濃縮塩化カルシウム溶液、
- 14は回収塩化水素、15は釜残塩化カルシウム溶液、
- 16は製品塩素化炭化水素である。

以 上

代理人 弁理士 渡 谷 重



手 続 補 正 書

昭和 48 年 12 月 5 日

5. 添付書類の目録

- (1) 明 細 書 1 通
 (2) 図 面 1 通
 (3) 願書副本 1 通
 (4) 委 任 状 1 通

6. 前記以外の発明者

シエシヤマナハダ
 福島県いわき市錦町原田 154-1
 ツチヤエシ
 土 屋 英 二

シエシヤマナハダ
 福島県いわき市錦町原田 148-2
 ヤサヒサオ
 北 沢 久 男

シエシヤマナカミナカダ
 福島県いわき市錦町上中田 176番地
 サダヒロケイゴ
 貞 広 圭 昭

シナコソマサカミナカダ
 福島県いわき市勿来町瀬井出原 46番地
 ナカノサトシ
 中 野 敏 雄

特許庁長官 斎藤英雄 殿

1. 事件の表示
 昭和 48 年特許願第 112887号
 2. 発明の名称

塩素化炭化水素の製造方法

3. 補正をする者
 事件との関係 出願人
 (110) 呉羽化学工業株式会社
 4. 代理人
 郵便番号 103
 東京都中央区日本橋堀留町1丁目8番地
 呉羽化学工業株式会社内
 電話 662-9611 (大代表)
 (6683) 弁理士 岡野 一郎
 同 所
 (6671) 弁理士 渋谷 理
 5. 補正命令の日付

自発

6. 補正により増加する発明の数
 7. 補正の対象 明細書
 8. 補正の内容

2 行削除

C. 明細書につき

- (1) 第6頁第19行「1:0.5」とあるのを
 「1.05:1」と訂正します。
 (2) 第7頁第1行および同頁第13行「110^{MM3} /
 h」とあるのを「110^{MM3} / h」と訂正します。 5

以 上

10

15

20